

耐熱性、耐油性に優れた新規熱可塑性エラストマー（開発品）

Novel heat and oil/fuel resistant thermo plastic elastomer

柴田 晃嗣

Akitsuugu Shibata

Key Word : elastomer, thermo plastic elastomer, heat resistant, oil resistant, fuel resistant

1 緒言

車載用エンジン周辺に使用されるエラストマー材料には、最低でも 150 を越える耐熱性・耐油性が求められる。そのため、現在は一般に耐熱性・耐油性に優れたフッ素系、シリコン系、アクリル系ゴム等が使用されている¹⁾。しかしながら、これらは架橋ゴムであるため、加工性が悪く、射出成形出来ないという課題がある。

一方、熱可塑性エラストマー（TPE (Thermo Plastic Elastomers) は硬い (Hard) ポリマー鎖と柔らかい (Soft) ポリマー鎖から成るトリブロック型のポリマーで、硬いポリマー鎖のガラス相点が架橋点となる。従って、硬いポリマー鎖のガラス転移温度 (T_g) 以下では、架橋ゴムと同様の性質を示す一方、 T_g 以上の温度下においては流動するという性質を有する。そのため、射出成形や押し出し成形が可能であり、加工性に優れたエラストマー材料として使用されている。しかし、既存の TPE は耐熱性が十分とは言えず、車載用エンジン周辺用途に使用出来るものは少なかった^{2), 3)}。

このような背景のなか、我々はこれまで培ってきたラジカル重合技術をベースとし、新規 TPE を開発するに至った。新規 TPE は耐熱・耐油性に優れ、かつ射出成形可能な加工性を有する新しいエラストマー材料である。

2 新規 TPE の物性

開発品の物性を表 1 に示す。開発品は耐熱性・耐油性に優れるとされるポリエステル系 TPE (TPC) と比べ、硬度の値が小さく、柔軟性に富んだエラストマー材料であると言える。また、フィラー等が添加されていないにも関わらず 10 MPa 以上の高い破断強度と 400% 以上の破断伸びを有する（市販 TPC にはフィラーが添加されている）。一方で、脆化温度は -20 程度と高く、車載用途においては耐寒性が不足している。だが、耐寒性はモノマーの選択により改善可能であり、 -40 程度にすることも可能である。

開発品（耐熱グレード、標準グレード）の粘弾性スペクトルを示す（図 1, 図 2）。耐熱グレードは 0 付近に \tan のピークが存在し、ゴム状平坦部を経た後、 175 付近で流動しはじめ、 200 付近にもう一つの \tan ピークを持つ。この結果から、新規 TPE (耐熱グレード) は 175 という高温まで流動せず形状を維持出来るエラストマー材料であることが分かる。標準グレードは耐熱グレードには劣るものの、 150 以上でも流動しないことに加え、 -10 付近に \tan のピークが存在するため、耐熱グレードよりも耐寒性に優れることが分かる。

表 1 新規 TPE (開発品) と TPC (市販品) の基本物性との比較

	開発品 耐熱グレード	開発品 標準グレード	市販品 (TPC) 耐熱・耐油グレード	市販品 (TPC) 一般グレード
シヨア A 硬度 ^{※1}	81	86	96	98
シヨア D 硬度 ^{※1}	49	33	58	50
比重 (g/ml)	1.16	1.15	1.25	1.21
破断強度 (MPa) ²	14	13	40	32
破断伸び (%) ²	400	570	690	870
脆化温度 () ^{※3}	-19	-24	<-54	-50

1 JIS K 6253 (旧版) 準拠, 2 JIS K 6253 準拠、引張速度 100mm/min, 3 JIS K 6162 準拠

東亜合成株式会社 R & D 総合センター 製品研究所

New Products Research Laboratory, General Center of R&D, Toagosei Co., Ltd.

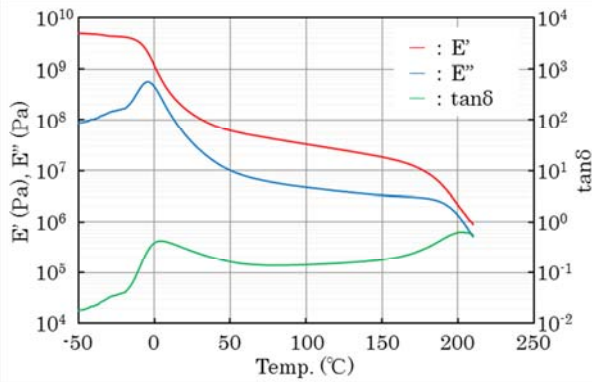


図1 動的粘弾性スペクトル (耐熱グレード)

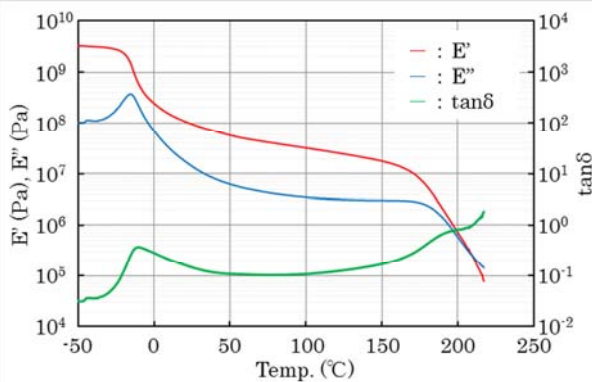


図2 動的粘弾性スペクトル (標準グレード)

3 性能評価

開発品の耐熱老化性・耐油性・耐湿性および成形性について、市販 TPC と比較した。結果を以下に示す。

3.1 耐熱老化性

熱プレス成形により 1 mm 厚シートを作製し、得られたシートからダンベル試験片を打ち抜いた。150 の環境試験機に投入し、1000 h 後と試験前の破断強度、破断伸びと比較し、それぞれ破断強度保持率、破断伸び保持率を算出した。結果を図3に示す。

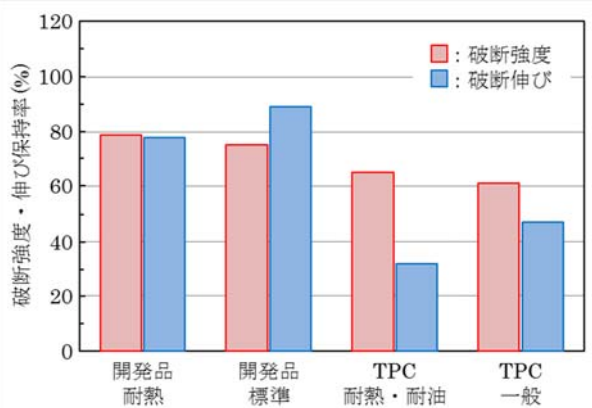


図3 耐熱老化性 (150 × 1000h) 評価結果

開発品の破断強度・破断伸び保持率は共に 8 割程度維持しており、耐熱老化性・耐油性に優れるとされる市販 TPC と比べても、さらに高い耐熱性を有している。

さらに一部のサンプルについては175 にて同様に耐熱老化性を評価し、240 h 後の破断強度保持率、破断伸び保持率を算出した。結果を図4に示す。175 という厳しい条件下でも開発品は優れた耐熱老化性を示すことが分かる。

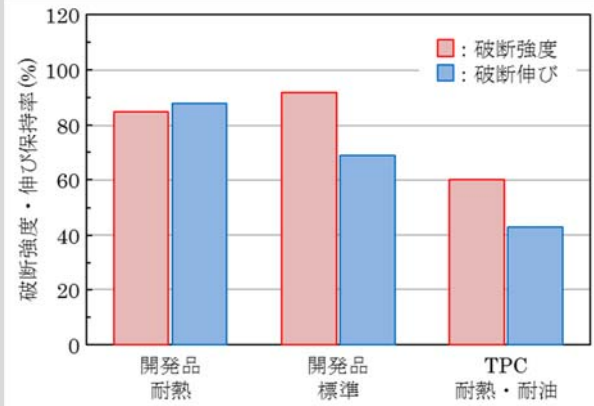


図4 耐熱老化性 (175 × 240h) 評価結果

3.2 耐油性

同様のダンベル試験片を IRM903 (JIS K 6258 および ASTM D471 で規定されたゴムの耐液性試験用潤滑油) またはエンジンオイルに浸漬した後、150 の環境試験機に投入した。1000 h 後と試験前の破断強度、破断伸びと比較し、それぞれ破断強度保持率、破断伸び保持率を算出した。結果を図5および図6に示す。

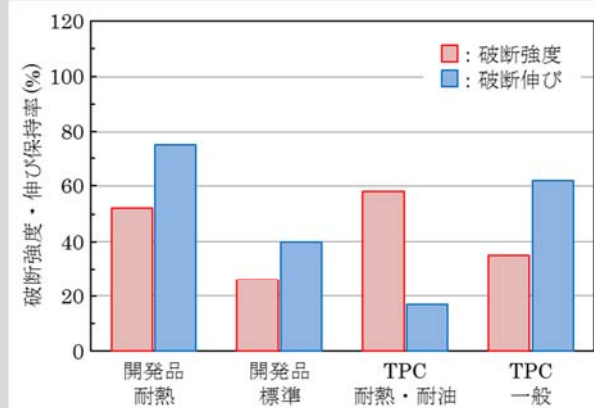


図5 耐油性 (IRM903) 評価結果

IRM903 浸漬においては、開発品 (標準グレード) は市販 TPC よりもやや劣る結果となった。しかし一方で、開発品 (耐熱グレード) は市販 TPC (耐熱・耐油) と同等、もしくはそれ以上の耐油性を示した。図6に示すエンジンオイル浸漬では、市販 TPC の破断伸びが激減するのに対し、開発品は高い破断伸びを維持する結果となり、エンジンオイル

に対しても高い耐性を持つ事が分かる。

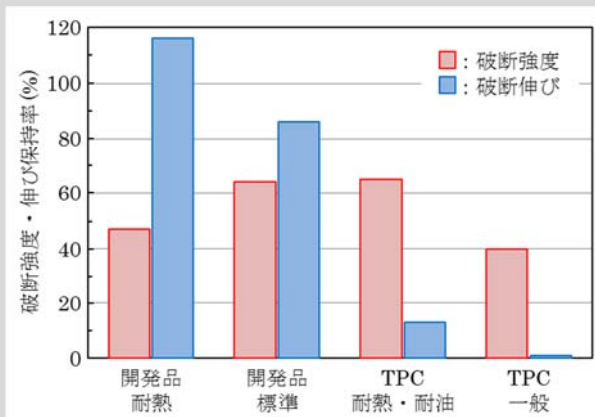


図6 耐油性 (エンジンオイル) 評価結果

3.3 耐湿性

ダンベル試験片を恒温恒湿機 (80 × 95%RH) に投入し、これまでと同様に 1000 h 後の破断強度保持率、破断伸び保持率を算出した。結果を図7に示す。

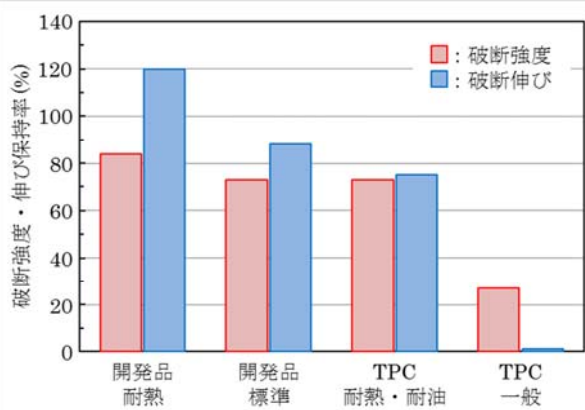


図7 耐湿性 (80 × 95%RH) 評価結果

TPC 一般グレードは耐湿性が悪く、破断強度、伸び共に大幅に低下した。一方で、開発品は市販 TPC 耐熱・耐油グレードと同等以上の優れた耐湿性を示した。

3.4 成形性

開発品の成形性を射出成形および押し出し成形 (チューブ状) を行うことで確認した。射出成形は 100 × 3 h 予備乾燥したペレットを用い、シリンダ温度 230 にて 125 mm × 125 mm × 2 mm 厚のシートを成形した。得られたシートは黄色透明であり、大きな異方性や収縮は見られず、金型からの離形性も良好であった。押し出し成形はシリンダ温度 230 にて外径：約 5.8 mm、内径：2.6 mmのチューブを成形した。成形中、ドロダウン等も見られず、良好な成形性を示した (写真1)。

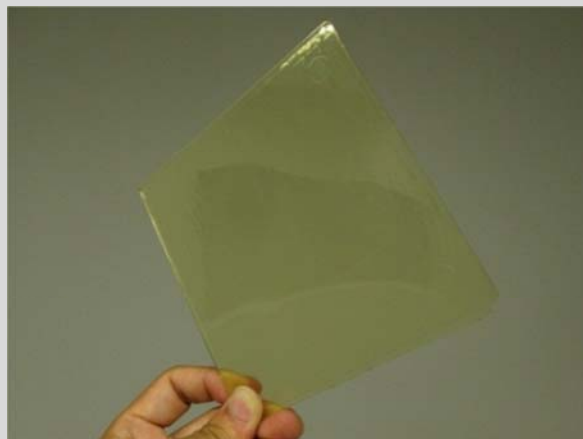


写真1 成形品の外観
(上：射出成形、下：押し出し成形 (チューブ))

4 おわりに

今回紹介した新規 TPE は高い耐熱性と耐油性および成形性の何れをも満足するこれまでに無いエラストマー材料である。このような特長を活かし、従来の TPE では適用が難しかった高い耐熱性と耐油性が求められる車載エンジン用途への展開が期待出来る。

今後、サンプル供給体制を確立し、当社ラジカル重合技術を活かしたポリマー設計により、製品ラインナップの充実を図っていく予定である。

引用文献

- 1) 吉田宏, 日本ゴム協会誌, 58, 141 (1985).
- 2) 竹村泰彦, 日本ゴム協会誌, 83, 269 (2010).
- 3) 山下晋三, 小松光荣, 竹村泰彦, 大島昇, 青谷征二, 寺西丕, 河村祥昭, 荒尾利夫, “エラストマー”, 共立出版, pp.61 ~ 83.